

## МЕРКУРИРОВАНИЕ И ДЕМЕРКУРИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ш. О. БАДАНЯН, С. Ж. ДАВТЯН, Ж. А. ЧОБАНЯН  
и С. К. ВАРДАПЕТЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 III 1984

Собран и систематизирован литературный материал относительно меркурирования и демеркурирования непредельных систем. Показана полезность реакции сопряженного присоединения с участием солей ртути для функционализации алкенов, алкинов и их функционально замещенных производных.

Библ. ссылок 295.

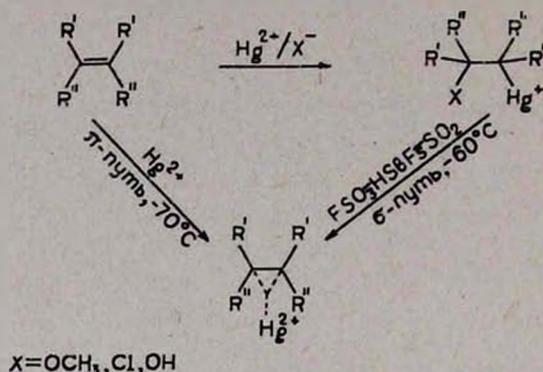
### В в е д е н и е

В периодической зарубежной литературе в разное время появились обзоры Чатта [1], Райта [2], Китчинга [3], а также Ларока [4, 5], посвященные реакциям сольвомеркурирования-демеркурирования непредельных систем. Под авторством Зейферта в журналах «Organomet. Chem.» и «Organomet. Chem. Revs.» публикуются ежегодные сообщения, охватывающие реакции ртутьорганических соединений [6—14]. В отечественной литературе Несмеяновым [15], Зефировым [16], Реутовым [17] и Смитом [18] обобщен и обсужден ряд вопросов химии ртутьорганических соединений, в частности, касающихся стереохимии и химизма оксамеркурирования-демеркурирования. Однако, несмотря на обилие литературного и экспериментального материала, в отечественной литературе нет обобщенного обзора по реакциям сольвомеркурирования-демеркурирования непредельных систем. В связи с этим мы задались целью систематизировать основные закономерности реакций аддитивного меркурирования, а также сопряженного меркурирования-демеркурирования непредельных систем, при этом основное внимание уделено работам последних лет. В обзоре не освещены реакции присоединения к кратным связям, протекающие в присутствии каталитических количеств солей ртути и кислот.

### 1. Реакции аддитивного меркурирования

К настоящему времени установлено, что в большинстве случаев соли ртути с алкенами дают продукты *транс*-присоединения и процесс протекает через промежуточную мостиковую частицу—меркуриний-ион, образование которой требует малой энергии активации [3, 16, 19, 20]. Была показана возможность получения подобных мостиковых ионов двумя путями:  $\sigma$ -путь, ионизация соответствующих  $\beta$ -замещенных

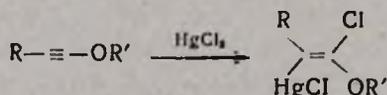
ртуторганических соединений; и  $\pi$ -путь—прямое меркурирование алкенов [21—24].



Ионы ртуриины достаточно устойчивы при низких температурах, что дает возможность характеризовать их данными ЯМР спектров. Этим методом было установлено, что по своей природе они близки к  $\pi$ -комплексам [21—26].

Ряд ценных закономерностей меркурирования кратных связей был выявлен изучением реакции в газовой фазе методом ион-циклотронного резонанса [27]. Показано, что скорость взаимодействия увеличивается с накопляемостью заместителей у двойной связи и меньше зависит от взаимного расположения последних. В жидкой фазе велики сольватирующее влияние растворителя и воздействие противоиона ртутных солей на стереохимию и скорость меркурирования. Было выявлено также, что лимитирующей стадией является взаимодействие иона ртуриины с нуклеофилом [27, 28].

Среди реакций меркурирования кратных связей особый интерес представляет присоединение солей ртути к виниловым эфирам, енаминам, кетену и его ацеталам, приводящее к производным  $\alpha$ -меркурированных альдегидов, иммониевых солей и кислот [29—32]. Ацетиленовые эфиры в аналогичных условиях образуют  $\alpha$ -хлор- $\beta$ -хлормеркуривинилалкиловые эфиры, которые устойчивы только при температуре ниже  $20^\circ$  [33].

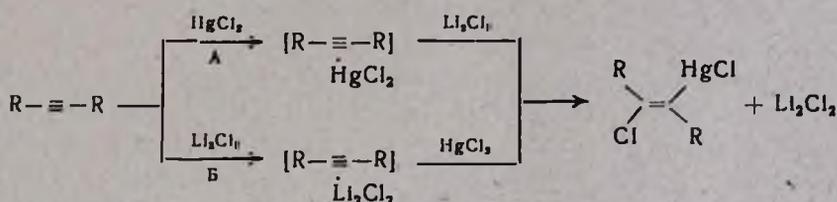


Большая заслуга в области исследования реакций присоединения солей ртути к ацетиленовым соединениям принадлежит Несмеянову, Фрейдлиной и другим. Они показали, что возможно не только *транс*-, но и *цис*-присоединение [15, 34—37]. Шялов, изучая механизм реакции присоединения хлорной ртути к ацетилену, установил, что это гетерогенная и автокаталитическая реакция, которая в отсутствие хлор-ионов протекает по механизму кольчатого комплекса [38], а в присутствии— по ионному тримолекулярному механизму, и приводит к *транс*-изомеру [34, 35, 39].

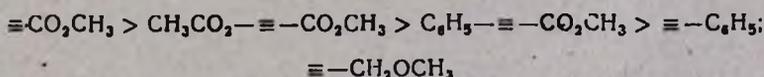
Установлено, что при высоких температурах или в присутствии хлорной ртути наблюдается взаимное превращение *цис* и *транс*- $\beta$ -хлорвинил-меркурхлоридов, причем соотношение стереоизомеров зависит от среды. Однако имеющиеся данные оказались недостаточными для интерпретации механизма стереоизомеризации [40].

Продукты реакций солей ртути с ацетиленами при взаимодействии с йод-, циан-, тиосульфидными анионами, трифенилфосфином и т. д. даже на холоду посредством  $\beta$ -элиминирования регенерируют исходные непредельные соединения. На этом основании они получили название «квазикомплексов» [15].

Аналогично алкенам, взаимодействие солей ртути с ацетиленами подчиняется закономерностям реакций электрофильного присоединения [41—44]. Исследование кинетики присоединения хлорной ртути к ацетиленовым соединениям в присутствии хлористого лития показало, что механизм реакции включает образование комплекса между ацетиленом и хлорной ртутью и дальнейшее его взаимодействие с димерной формой хлористого лития [45].

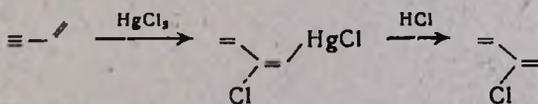


Как считают авторы, второй путь (Б) реакции маловероятен. Далее было установлено, что по скорости присоединения хлорной ртути ацетиленовые соединения располагаются в ряд [45]:



Взаимодействием солей ртути с первичными и третичными ацетиленовыми спиртами и гликолями получены металлоорганические соединения, использованные для синтеза  $\Delta^{4,5}$ -бутенолидов [46, 47].

Козлов и Коротышова [48] показали, что в толуоле сулема присоединяется к винилацетилену, однако их предположение о том, что в результате образуется *транс*-1-меркурхлорид-4-хлор-1,3-бутадиен, оказалось ошибочным. Шостакова и сотр. нашли, что как в толуоле, так и в системе вода—хлористый водород—хлорная ртуть реакция протекает по тройной связи с образованием Е-1-меркурхлорид-2-хлор-1,3-бутадиена, демеркурирование которого привело к 2-хлор-1,3-бутадиену [42].

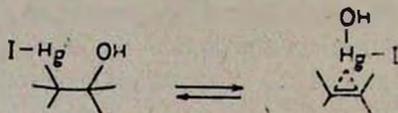


Большой интерес представляет реакция меркурирования винилалленов ацетатом ртути. Процесс сопровождается циклизацией с образованием производных циклопентенона [49].

## II. Реакции сопряженного меркурирования-демеркурирования

Сопряженное меркурирование-демеркурирование кратных связей широко используется не только для выявления закономерностей реакций электрофильного присоединения, но и в качестве препаративного метода введения ряда функциональных групп в органические молекулы [4—14, 18, 50].

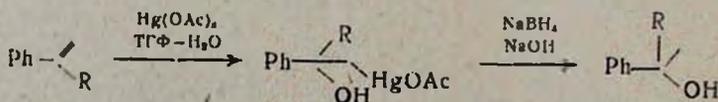
1. *Оксамеркурирование-демеркурирование.* Оксамеркурирование алкенов было открыто еще в 1900 г. Гофманом и Зандом [51—59]. В дальнейшем, исходя из необычной легкости распада образующихся соединений, Занд [60] предположил о существовании подвижного равновесия между молекулярной и «главновалентной» (гофмановской) формами.



В противоположность им, Маншо [61—65] считает эти соединения комплексными, т. к. они легко разлагаются на исходные компоненты при действии йодистого и цианистого калия, тиосульфидного натрия и т. д. Впоследствии Адамс [66], Марвел [67], Мидлтон [68, 69], Карозерс [70] опубликовали результаты, свидетельствующие в пользу гофмановского строения ртутьорганических соединений. Имеющийся материал показывает, что реакция протекает согласно правилу Марковникова и приводит к  $\beta$ -меркурированным спиртам, простым и сложным эфирам. Дальнейшее восстановление углерод-ртутной связи с помощью боргидрида натрия, гидразина, амальгамы натрия и др. открыло широкие возможности для синтеза спиртов, простых и сложных эфиров в мягких условиях и с высокими выходами [1, 2, 15—19, 51, 71—76].

а) *Гидроксимеркурирование.* Было установлено, что гидроксимеркурированию могут подвергаться как алкил-, так и арилзамещенные олефины [77—79], причем увеличение числа заместителей у кратной связи ведет к уменьшению относительной скорости гидроксимеркурирования [80]. На примере ациклических и моноциклических олефинов установлено, что имеет место *транс*-присоединение [16, 81, 82], однако в случае *транс*-циклооктена и -нонена [82, 83] и мостиковых бициклических соединений, пространственно затрудненных для *транс*-атаки, наблюдается *цис*-присоединение [16, 17]. В некоторых случаях констатировано, что реакция протекает региоспецифично [84].

Гидроксимеркурирование стирила и его производных, содержащих терминальную двойную связь, является региоспецифичным процессом и протекает по схеме:

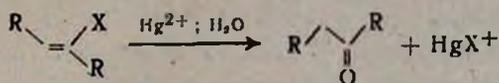


а в случае двузамещенной интернальной двойной связи реакция становится региоселективной [19, 77, 85].

Широкие исследования по корреляции структур непредельного соединения и интермедиата проведены в ряду бициклических мостиковых соединений [17]. Показано, что гидроксимеркурирование непредельных бициклических систем, в основном, протекает как экзо-*цис*-присоединение [86—90], поскольку в таких системах эндо-атака пространственно затруднена [91], образование плоского промежуточного состояния для *транс*-присоединения труднодостижимо [71]. Вместе с тем имеющиеся другие данные показывают, что как строение субстрата, так и природа лиганда в молекуле  $HgX_2$  может существенным образом изменить направление реакции [78, 85, 91—97].

Было выяснено, что гидроксимеркурирование виниловых эфиров протекает региоспецифично и в зависимости от степени замещенности кратной связи приводит к образованию либо  $\alpha$ -меркурированных альдегидов, либо кетонов [98—100].

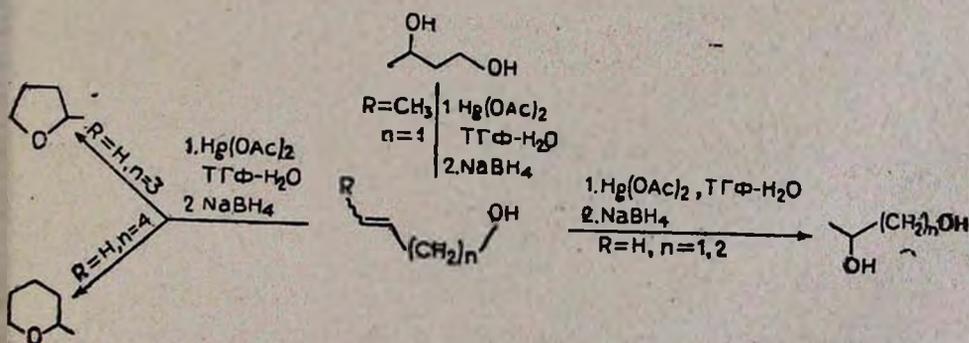
Взаимодействие солей ртути с винилгалогенидами в водной среде также приводит к карбонильным соединениям [101],



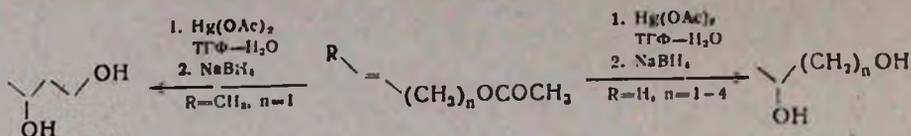
а гидроксимеркурированием кетена получается хлормеркуруксусная кислота [102].

В литературе имеются многочисленные данные по гидроксимеркурированию кремнийорганических соединений, содержащих кратные связи. Эти работы обсуждены Воронковым и Черновым [103], поэтому мы не остановимся на них. Здесь следует лишь отметить, что указанные реакции протекают против правила Марковникова, и что на региохимию присоединения сильное воздействие оказывают заместители, находящиеся как у двойной связи, так и у атома кремния [103].

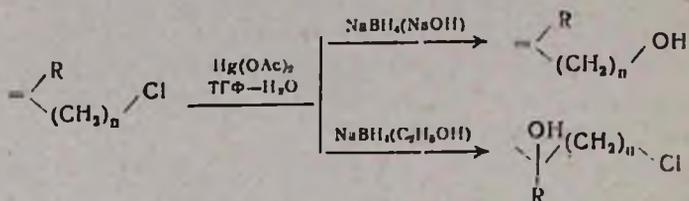
Брауном и Линчем показано, что метокси-, гидрокси-, ацетокси-, хлор-, элокси-, тиометилзамещенные алкены [104, 105] гладко гидроксимеркурируются в присутствии ацетата ртути в водном ТГФ. В случае спиртов реакция протекает по схеме:



Как и ожидалось, при введении в реакцию сложных эфиров образуются в основном диолы [104].



Любопытно, что если интермедиаты гидроксимеркурирования хлорзамещенных алкенов демеркурировать в водно-щелочной среде, образуются непредельные карбинолы, а в спиртовом растворе—в основном галогенгидрины [105].

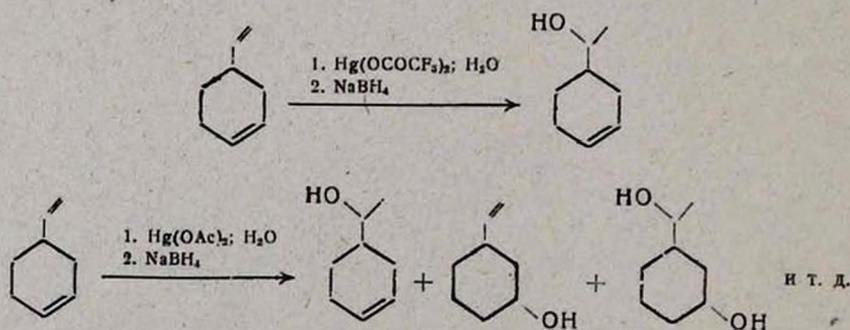


При гидроксимеркурировании-демеркурировании эпоксизамещенных алкенов в зависимости от положения функциональных групп получают оксирановый спирт, непредельные диолы, производные тетрагидрофурана и -пирана [105].

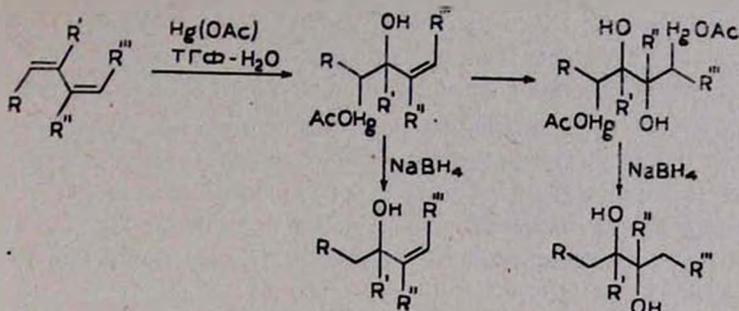
Интересно, что гидроксимеркурирование-демеркурирование метилкротилсульфида приводит к образованию 3-бутен-2-ола, в то время как аналогичная реакция с аллил-, 3-бутен-1-ил- и 4-пентен-1-илметилсульфидами дает гидроксилсодержащие тиоэфиры [105].

Большой интерес представляет электрофильное содействие солей ртути в реакциях гидроксимеркурирования диеновых углеводородов [106, 107].

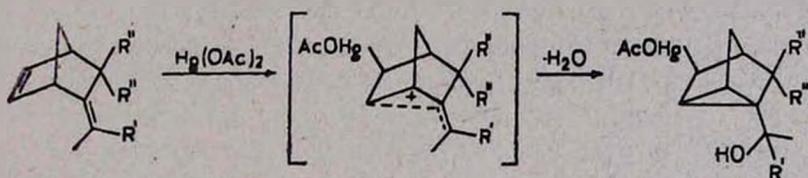
Установлено, что несимметричные изолированные диены в присутствии трифторацетата ртути реагируют почти полностью по терминальной кратной связи [108], в присутствии же ацетата ртути образуется смесь продуктов [109].



Первоначальное утверждение Занда о том, что сопряженные диены не способны к гидроксимеркурированию [60], было опровергнуто работами Несмеянова и Луценко [110], а также Брауна и сотр. [107, 108], осуществивших гидроксимеркурирование-демеркурирование сопряженных ациклических и циклических диенов в присутствии солей ртути по схеме:

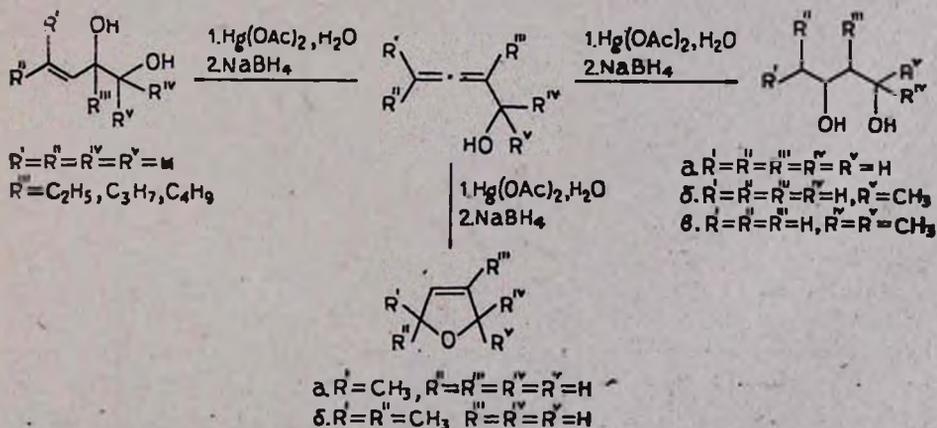


Платэ с сотр. показали, что при гидроксимеркурировании 5-этилендицикло [2, 2, 1]-2-гептена и его гомологов, наряду с 1,2-присоединением к норборненовой двойной связи, происходит 1,5-присоединение к гомосопряженной системе кратных связей. Последнее обстоятельство авторы объясняют промежуточным образованием гомоаллильного катиона в результате атаки частицей  $HgX^+$  по норборненовой двойной связи [111, 112].



Следует отметить, что в случае 5-этилендицикло [2,2,2]-2-октена в аналогичных условиях присоединение протекает по семициклической двойной связи [113].

Исследовано также гидроксимеркурирование кумулированных кратных связей. Установлено, что  $\alpha$ -алленовые спирты гладко вступают в указанную реакцию с образованием диолов и производных дигидрофурана [114].



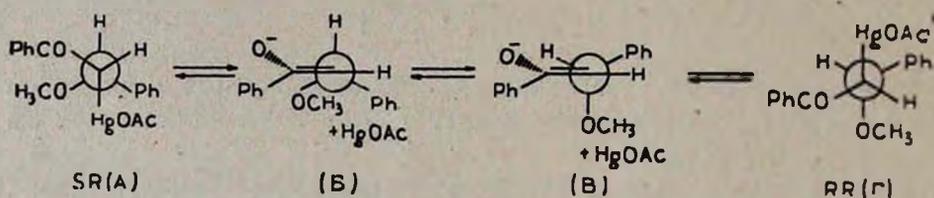
б) Алкоксимеркурирование. Как и ожидалось, при алкоксимеркурировании ациклических и циклических олефинов [115] аналогично гидроксимеркурированию имеет место *транс*-присоединение [16], кроме напряженных циклических олефинов (*транс*-циклооктен и -нонен) [82,

83]. Следует отметить, что при алкоксимеркурировании олефинов, в отличие от других реакций электрофильного присоединения, не наблюдается перегруппировка Вагнера-Мейервейна [116].

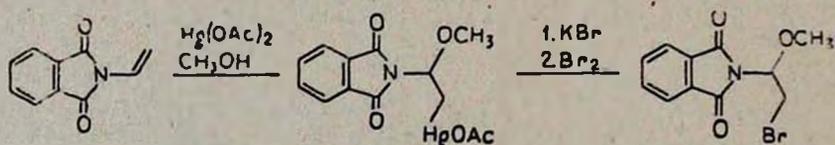
Алкоксимеркурирование стирола и его аналогов сходно с гидроксимеркурированием и приводит к ртутьорганическим соединениям с алкоксильной группой в  $\alpha$ -положении к бензольному кольцу [117—120]. Кинетический анализ показал, что реакция псевдопервого порядка и протекает через промежуточное образование несимметричного ртутириониевого иона [121].

При алкоксимеркурировании норборнена наблюдается экзо-*цис*-присоединение [87, 115, 122], а в случае бицикло[2,2,2]октена образуется смесь *цис*- и *транс*-2-метоксимеркурацетатов. Было выяснено, что стереохимия реакции зависит от природы аниона фтутных солей, растворителя и сопряженного нуклеофила [123].

Установлено, что *цис*- и *транс*-1,3-дифенилпропены и их смеси независимо от изомерного состава с ацетатом ртути в метаноле образуют смесь диастереомеров *SR*- и *RR*-2-ацетоксимеркур-3-метокси-1,3-дифенилпропанов в соотношении 7:3. Отсутствие стереоспецифичности процесса, по мнению авторов, является следствием образования взаимопереходящих промежуточных енолятных ионов Б и В [124].

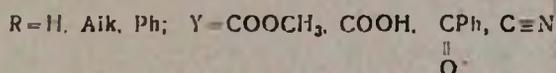
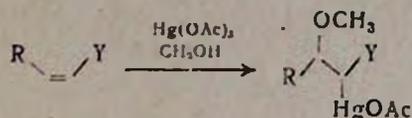


В литературе имеется ряд других данных по алкоксимеркурированию функционально замещенных алкенов. Так, было выяснено, что винилфталимид в результате реакции сопряженного присоединения в метаноле образует *N*-(1-метокси-2-ацетоксимеркурэтил)фталимид [125].

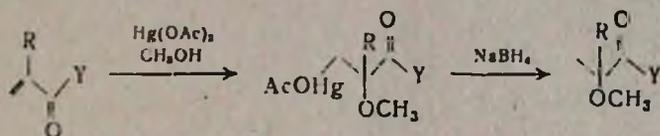


Интересные результаты были получены при алкоксимеркурировании фторолефинов [126—129]. Алкоксимеркурирование кремнийорганических соединений, содержащих кратные связи, протекает аналогично гидроксимеркурированию [103]. Показано, что кетены также легко алкоксимеркурируются с образованием  $\alpha$ -меркурированных кислот [130]. Реакции алкоксимеркурирования аллиловых аминов и амидов дали хорошие выходы диуретиков [131—137].

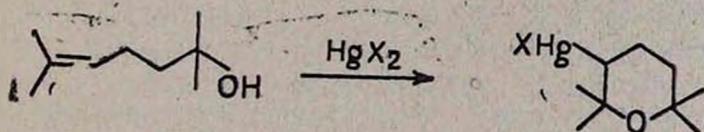
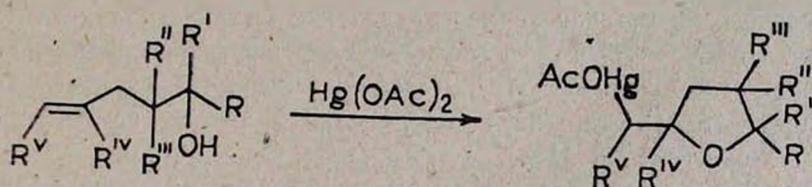
Было установлено, что  $\alpha,\beta$ -непредельные карбонильные соединения, содержащие заместители в  $\beta$ -положении, и акрилонитрил алкоксимеркурируются против правила Марковникова [138—145],



в то время как карбонильные соединения аналогичного строения, замещенные только в  $\alpha$ -положении, реагируют по правилу Марковникова [138, 139, 143].

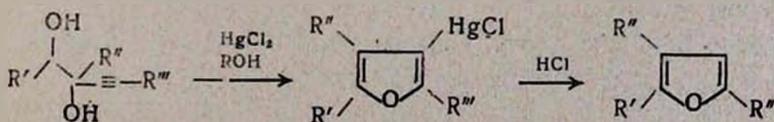


Следует отметить, что сначала продуктам алкоксимеркурирования непредельных кислот приписывали линейное строение [140], но в дальнейшем оказалось, что они имеют циклическую форму [141—143]. Большой препаративный интерес представляет реакция внутримолекулярного сопряженного алкоксимеркурирования-демеркурирования непредельных карбинолов, приводящая к производным тетрагидропирана и -фурана [51, 93, 106, 146—153].

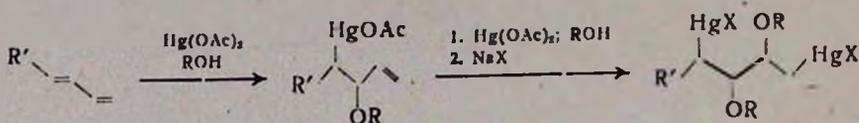


Указанным путем были получены также конденсированные бициклические эфиры [66, 93, 150—153], 1,4-диоксаны [154] и краун-эфиры [155].

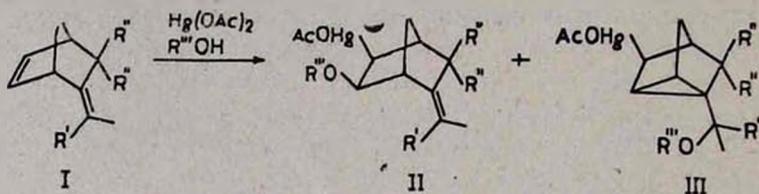
Венус-Данилова и Фабрицы установили, что путем внутримолекулярного алкоксимеркурирования ацетиленовые гликоли легко превращаются в производные фуранов [156—162].



Работами Райта [117, 163], Джонсона и сотр. [164] показано, что сопряженные диены в присутствии ацетата ртути легко вступают в реакцию сопряженного присоединения по схеме:



В случае 1,3-пентадиена при применении нитрата ртути констатируется также 1,4-присоединение [165], а при использовании в качестве нуклеофила этиленгликоля выделены производные 1,4-диоксана [166]. Установлено, что норборнандиен реагирует как гомоаллильная система, образуя алкоксимеркурнортрициклен [167, 168]. Этот факт Пейнд и Уинштейн [169] рассматривали как результат перегруппировки бицикло[2,2,1]гептена в присутствии солей ртути, однако впоследствии Платэ с сотр. выяснили, что бицикло[2,2,1]гептен (II) в присутствии солей ртути не превращается в трицикло[2,2,1,0<sup>2,6</sup>]гептан (III). Отсюда они заключили, что последний является первичным продуктом реакции [112].



Было показано, что алкоксимеркурирование 5-этилиденбицикло[2,2,1]-2-гептена и его гомологов протекает аналогично гидроксимеркурированию этих углеводородов [112]. Далее оказалось, что в случае 5-метилениденбицикло[2,2,1]-2-гептена присоединение протекает по семициклической двойной связи [113].

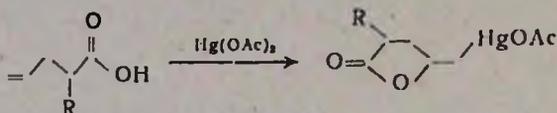
В отличие от алкенов алкоксимеркурирование алкинов мало исследовано. Однако к настоящему времени хорошо известно, что углеводороды, содержащие концевую тройную связь, региоселективно подвергаются сольвомеркурированию, согласно правилу Марковникова [170, 171]. Реакция приводит к виниловым эфирам и ацеталам. При использовании в реакциях сольвомеркурирования-демеркурирования замещенных ацетиленов, а также алленов особое значение приобретают регио- и стереохимия процесса. Установлено, что алкоксимеркурирование метилфенилацетилен ацетатом и трифторацетатом ртути приводит к *цис*-продукту, причем ртуть становится у β-углеродного атома тройной связи по отношению к фенильной группе [172]. При алкоксимеркурировании аллена ртуть связывается с концевым углеродным атомом [173], в то время как в случае замещенных алленов—с центральным атомом углерода [173—176].

Недавно Баданян с сотр. показали, что при 60—70° изопропенилацетилен в присутствии ацетата ртути легко подвергается алкоксимеркурированию, приводя после демеркурирования боргидридом натрия к

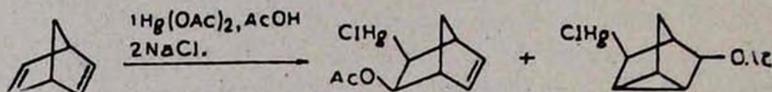


Как и ожидалось, 3,3,3-трифторпропен подвергается ацетоксимеркурированию против правила Марковникова, в то время как дифторэтилен реагирует по правилу Марковникова [127, 129].

Ациклические и бициклические непредельные карбоновые кислоты в присутствии ацетата ртути путем внутримолекулярного ацетоксимеркурирования циклизуются с образованием лактонов [185, 188—190].

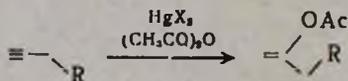


Ацетоксимеркурирование бициклических диенов протекает аналогично алкоксимеркурированию путем экзо-*цис*-присоединения. Норборландиен реагирует первоначально по одной двойной связи, образуя экзо-*цис*-аддукт, который затем в присутствии солей ртути превращается в ацетоксихлормеркурнортрициклен [169].



В случае диметилового эфира 3,6-эндоксидигидрофталевой кислоты присоединение протекает только по изолированной двойной связи, т. к. сопряжение с карбметоксильными группами второй двойной связи настолько понижает ее электронную плотность, что она становится неспособной к гомоаллильному участию в реакции ацетоксимеркурирования [191]. Плате с соотр. выяснили, что в отличие от гидроксид- и алкоксимеркурирования мостиковых бициклических гомосопряженных диеновых углеводородов, их ацетоксимеркурирование в обычных условиях протекает лишь по внутрициклической двойной связи, при этом ими найдены условия, при которых имеет место 1,4-или 1,5-присоединение [113].

Ацетоксимеркурирование алкинов, содержащих концевую тройную связь, мало исследовано. Тем не менее показано, что при применении уксусного ангидрида в качестве реакционной среды соли ртути присоединяются к ним с образованием енолацетатов [170].



В уксусной кислоте при 20° протекает замещение ацетиленового водорода ртутью, а при высоких температурах образуются соответствующие кетоны [171].

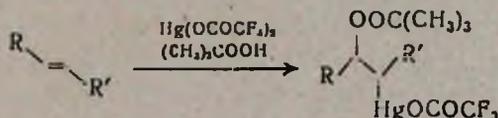
Как и ожидалось, при использовании в реакциях ацетоксимеркурирования-демеркурирования *бис*-замещенных ацетиленов особое значение приобретает регио- и стереохимия процесса. Так, выяснено, что при взаимодействии ацетата ртути с дифенилацетиленом в уксусной кислоте образуется *цис*-меркурстильбен [171, 192, 193], в случае же диалкилацетиленов, в основном, получаются *транс*-продукты [171, 192—195].

Ацетоксимеркурирование алкилфенилацетиленов ацетатом или трифторацетатом ртути приводит к смеси регио- и стереоизомеров ртути-органических соединений, демеркурирование которых дает соответствующие кетоны [171, 172, 196]. Установлено, что направление реакции сильно зависит как от электронного влияния анионной части реагента на структуру переходного состояния, так и от сольватирующего воздействия растворителя [172].

Интересно, что ациоксимеркурирование-демеркурирование сопряженных енинов, независимо от числа и положения заместителей в субстрате, приводит к диеновым эфирам, причем ациоксигруппа связывается с замещенным углеродным атомом этилильной группы [177—179].

Реакции оксамеркурирования непредельных систем широко применяются в синтезах природных и физиологически активных веществ [197—214].

г) Пероксимеркурирование. В реакции сольвомеркурирования алкенов и циклоалкенов были использованы различные пероксиды, причем установлено, что присоединение протекает стереоспецифично [215—218].

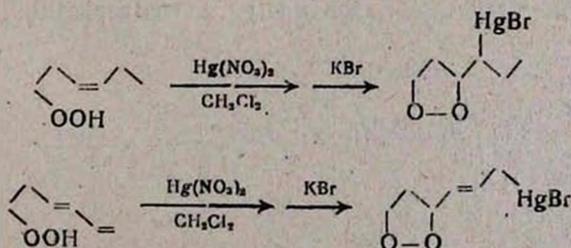


Восстановлением промежуточных пероксимеркурированных соединений с помощью боргидрида натрия получены алкилпероксиды [219], а их взаимодействием с галогенами—β-галогенпероксиды [218, 220].

α,β-Непредельные альдегиды, кетоны и сложные эфиры также легко подвергаются пероксимеркурированию. В зависимости от природы заместителей наблюдается присоединение как по, так и против правила Марковникова [138, 221, 222].

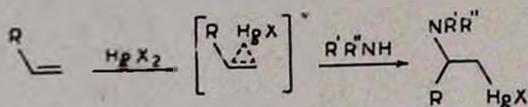
Определенный интерес представляет то обстоятельство, что при пероксимеркурировании виниловых эфиров первоначально образующиеся пероксиды путем сигматропной перегруппировки превращаются в трет. бутиловые эфиры альдегидоспиртов [223]. Аналогично другим реакциям сольвомеркурирования пероксимеркурирование изолированных диенов сопровождается внутримолекулярной циклизацией [224—228].

Работы Портура и сотр. [229], а также Адама и сотр. [230] показывают, что соли ртути (нитрат, трифторацетат) могут быть применены для внутримолекулярного пероксимеркурирования непредельных гидпероксидов по схеме:



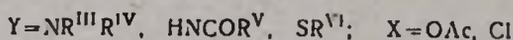
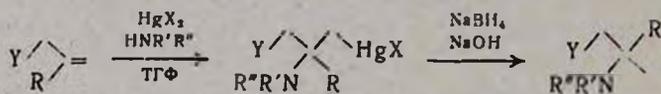
2. **Азомеркурирование-демеркурирование.** Реакции азомеркурирования являются одним из методов непосредственного введения азотистых функций в органические молекулы.

а) **Аминомеркурирование.** Фрейдлиной и Кочетковой исследовано взаимодействие этилена и сулемы в среде пиперидина, приведшее количественным выходом к N-(β-хлормеркурэтил)-пиперидину [231]. Впоследствии было показано, что аминомеркурирование олефинов протекает в мягких условиях, как *транс*-присоединение по ионному механизму, согласно правилу Марковникова [232-239].



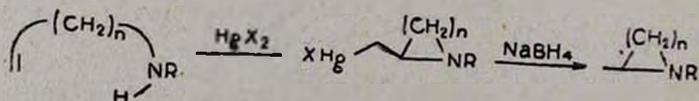
Восстановление промежуточно образующихся продуктов аминомеркурирования боргидридом натрия или алюмогидридом лития, амальгамой натрия, гидразином, металлическим литием, магнием приводит к N-замещенным аминам [235, 240—245].

В условиях аминомеркурирования виниловые эфиры подвергаются аминолизу-окислению с образованием соответствующих карбонильных соединений [246]. В присутствии солей ртути присоединение аминов к алкенам, содержащим карбонильную, гидроксильную, эфирную группы, протекает региоселективно [246, 247]. Авторы предполагают, что региоселективность реакции определяется образованием координационной связи между реагентом и атомом кислорода субстрата. Аминомеркурирование N-аллиламинов, амидов и -сульфидов протекает региоспецифично, по правилу Марковникова [246, 248, 249],

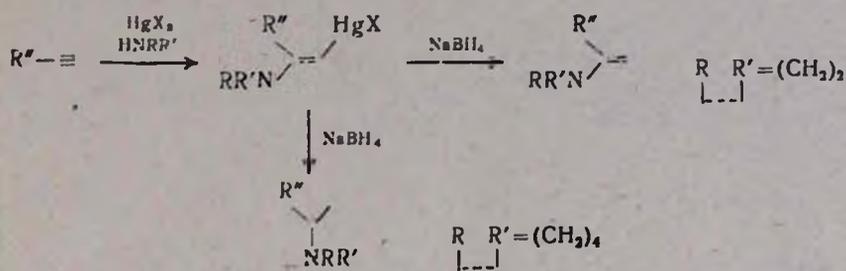


в то время как в случае α,β-ненасыщенных сложных эфиров наблюдается обратный порядок присоединения [250].

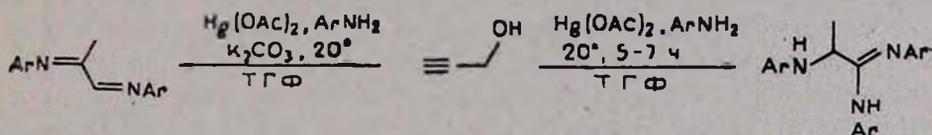
Диаллиловые эфиры, тиоэфиры и амины, 1,4- и 1,5-гексадиены, 1,6-гептадиен, дивинилсульфон в условиях реакции аминомеркурирования путем внутримолекулярной циклизации образуют пяти- и шестичленные гетероциклические соединения [251—256]. Не менее интересно, что непредельные амины в присутствии солей ртути подвергаются внутримолекулярному аминомеркурированию, и получающиеся при этом соли легко демеркурируются с образованием азотсодержащих гетероциклов [257—261].



В литературе имеются скудные данные относительно аминомеркурирования алкиленов. Известно, что терминальные алкилены в присутствии солей ртути присоединяют амины по правилу Марковникова с образованием меркурированных енаминов [170, 262, 263].

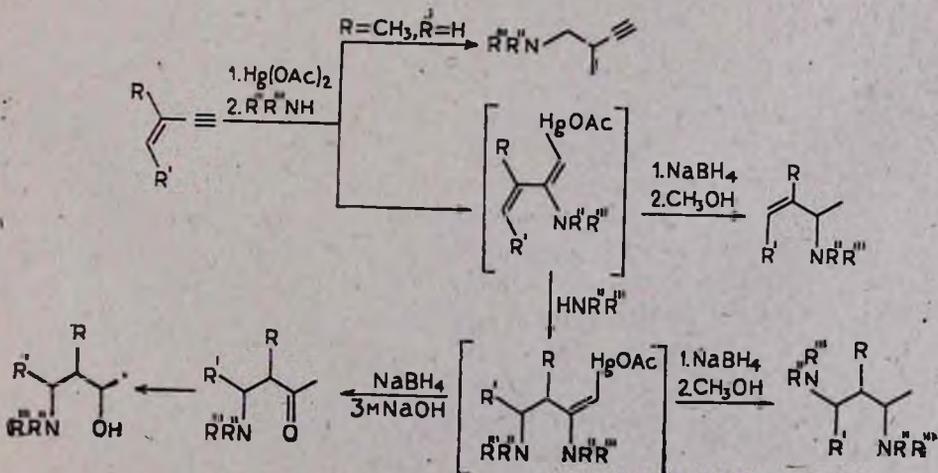


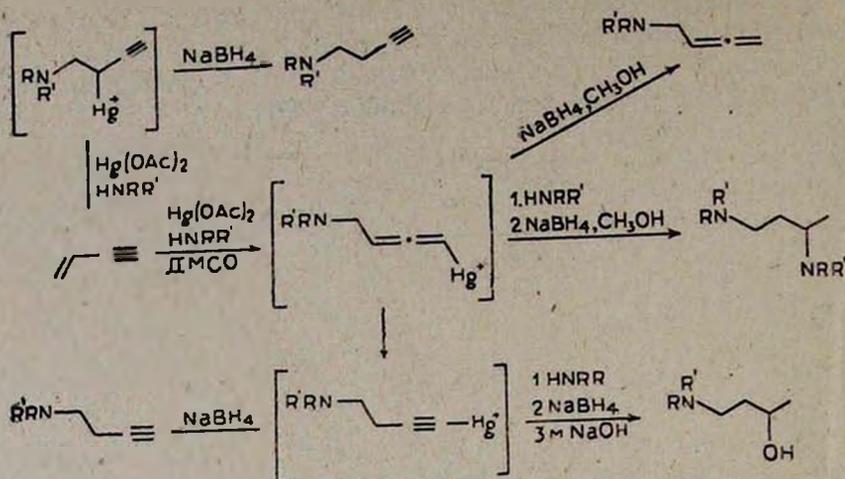
2-Пропиол в присутствии ароматических аминов подвергается окислительному аминомеркурированию с образованием замещенных пропан-1,2-диминов или 2-аминопропионамидинов [264].



Установлено, что алленовые соединения также подвергаются аминомеркурированию, и что при использовании N-метиланилина наряду с аминомеркурированием наблюдается C-алкилирование ароматического ядра [265].

Используя специфическую каталитическую способность солей ртути [266], Баданян и др. впервые осуществили сопряженное аминомеркурирование-демеркурирование енинов [178, 179, 267—269]. Ими показано, что в зависимости от характера заместителей в субстрате и нуклеофиле, полярности среды, природы и количества восстановителя и условий эксперимента меняется региохимия присоединения аминов к енинам. При этом выяснено, что в случае изопропенил- и циклогексенилацетиленов амины в первую очередь ориентируются по тройной связи,

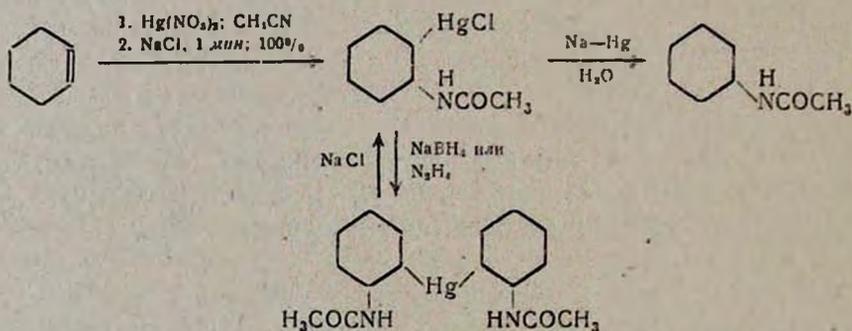




а в винил- и пропенилацетиленях — по двойной.

При вовлечении в реакцию ароматических аминов, независимо от полярности растворителя, образуются только диамины [268]. На основании аминомеркурирования-демеркурирования изопропенилацетилена путем варьирования основности аминов и последовательности добавления исходных соединений авторами разработан удобный метод синтеза смешанных диаминов [269].

б) Амидомеркурирование. В 1965 г. Райт с сотр. открыли новое направление сольвомеркурирования кратных связей в присутствии нитрата ртути с применением в качестве нуклеофила нейтральной апротонной молекулы, например, ацетонитрила [270].

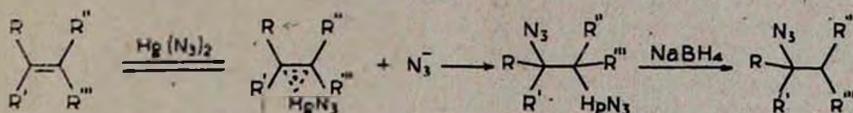


Это так называемое «амидомеркурирование» протекает по правилу Марковникова, причем имеет место *транс*-присоединение. В зависимости от рН среды, параллельно амидомеркурированию наблюдается образование нитроэфиров [25, 271]. Восстановление промежуточных ртутьорганических соединений алюмогидридом лития приводит к вторичным аминам, при применении боргидрида натрия или амальгамы натрия в воде образуются амиды. Взаимодействие с галогенами приводит к N-(β-галогеналкил) амидам карбоновых кислот. При действии же цинка в растворе гидроокиси аммония происходит симметризация [20, 272].

Недавно была показана возможность амидомеркурирования непредельных систем непосредственно амидами кислот [273—275].

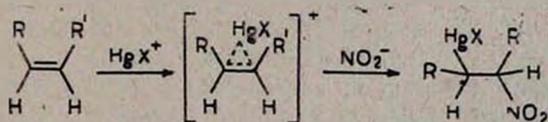
Ртутьорганические соединения, полученные амидомеркурированием циклических и ациклических олефинов при 180—240°, подвергаются конфигурационной инверсии с образованием оксазолов [276].

в) *Азидомеркурирование*. Реутов и Соколов установили, что при взаимодействии циклогексена и стирола с солями ртути в присутствии азид натрия наблюдается азидомеркурирование [277]. В дальнейшем в эту реакцию были вовлечены различные алкены [278, 279]. Найдено, что присоединение протекает региоселективно в две стадии с *транс*-связыванием, причем лимитирующей стадией является присоединение азид-аниона к иону ртути. Демеркурирование полученных ртутьорганических соединений осуществлено боргидридом натрия.



Высокая региоселективность азидомеркурирования позволяет применять эту реакцию в синтезе природных и физиологически активных веществ [280—283].

г) *Нитромеркурирование*. Бахман и Вайтхауз показали, что в водном растворе алкены в присутствии хлористой ртути (II) и нитрита натрия образуют β-нитромеркурированные соединения, причем скорость реакции определяется стадией присоединения  $HgX^+$  к двойной связи [284].



3. *Прочие реакции сопряженного меркурирования* а) *Фторомеркурирование*. Исследования в этой области обобщены в обзоре Реутова и сотр. [17]. Отметим лишь, что фторомеркурирование во фтористом водороде фторидом ртути протекает по механизму электрофильного присоединения через промежуточное образование ртутииниевого иона [285], а фторсодержащие алкены легко фторируются в присутствии фторида ртути с образованием полифторалканов [286, 287].

Кнуянцем и сотр. показано, что перфторалкилмеркуриновые производные можно получить также из перфторалкенов нуклеофильным присоединением [288].

б) *Полимеризация и циклизация олефинов*. Среди реакций олефинов, протекающих в присутствии солей ртути, наиболее важными являются их теломеризация и полимеризация [289—291], а также циклизация полиенов [292—295]. Последняя реакция протекает в присутствии трифторацетата ртути.

Таким образом, благодаря проведенным детальным исследованиям сольвомеркурирования-демеркурирования не только решен ряд теоретических вопросов в области реакций электрофильного присоединения не-

предельных систем, но и разработаны доступные методы синтеза функционально замещенных органических соединений.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Chatt, Chem. Rev., 48, 7 (1951).
2. G. F. Wright, Ann. N. Y. Acad. Sci., 65, 436 (1957); [C. A., 51, 15445a (1957)].
3. W. Kitching, J. Organomet. Chem. Rev., 3, 61 (1968).
4. R. C. Larock, Angew. Chem., 90, 28 (1978).
5. R. C. Larock, Tetrah., 38, 1713 (1982).
6. D. Seyferth, J. Organomet. Chem. Rev., B6, 239 (1970).
7. D. Seyferth, J. Organomet. Chem. Rev., B8, 425 (1971).
8. D. Seyferth, J. Organomet. Chem., 62, 33 (1973).
9. D. Seyferth, J. Organomet. Chem., 75, 13 (1974).
10. D. Seyferth, J. Organomet. Chem., 130, 173 (1977).
11. D. Seyferth, J. Organomet. Chem., 143, 153 (1977).
12. D. Seyferth, J. Organomet. Chem., 176, 137 (1979).
13. D. Seyferth, J. Organomet. Chem., 183, 141 (1979).
14. D. Seyferth, J. Organomet. Chem., 203, 183 (1980).
15. Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, Методы элементоорганической химии, Изд. «Наука», М., 1965, стр. 115.
16. Н. С. Зефилов, Усп. хим., 34, 1272 (1965).
17. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, В. И. Соколов, Механизмы реакций металлорганических соединений, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 222.
18. В. А. Смит, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 22, 300 (1977).
19. H. C. Brown, P. Geoghegan, J. Org. Chem., 35, 1844 (1970).
20. J. Berger, D. Vogel, J. prakt. Chem., 311, 737 (1969).
21. G. A. Olah, P. R. Gifford, J. Am. Chem. Soc., 93, 1261 (1971).
22. G. A. Olah, P. R. Gifford, J. Am. Chem. Soc., 93, 2320 (1971).
23. G. A. Olah, P. R. Gifford, J. Am. Chem. Soc., 95, 6067 (1973).
24. G. A. Olah, S. H. Yu, J. Org. Chem., 40, 3638 (1975).
25. В. И. Соколов, Ю. А. Устынюк, О. А. Реутов, ДАН СССР, 173, 1103 (1967).
26. H. Hodjat-Kochani, A. Lattes, J. J. Perle, J. Roussel, J. Organomet. Chem., 96, 175 (1975).
27. R. D. Bach, A. T. Veibel, J. Patane, L. Kevan, J. Am. Chem. Soc., 98, 6237 (1976).
28. R. D. Bach, R. F. Richter, Tetrah. Lett., 1973, 4099.
29. И. Ф. Луценко, Р. М. Хомутов, Л. В. Елисеева, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 181.
30. R. D. Bach, D. K. Mitra, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1971, 1433.
31. М. А. Казанкова, Н. Г. Тростянская, Т. Я. Сатина, И. Ф. Луценко, ЖОХ, 46, 1412 (1976).
32. И. Ф. Луценко, В. Л. Фосс, ДАН СССР, 98, 407 (1954).
33. М. А. Казанкова, Т. Я. Сатина, И. Ф. Луценко, ЖОХ, 45, 712 (1975).
34. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 150.
35. С. Л. Варшавский, ДАН СССР, 29, 315 (1940).
36. Р. Х. Фрейдлина, О. В. Ногина, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 105.
37. А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 239.
38. И. В. Смирнов-Замков, Е. А. Шилов, ДАН СССР, 73, 723 (1950).
39. И. В. Смирнов-Замков, Е. А. Шилов, ДАН СССР, 67, 671 (1949).
40. А. Н. Несмеянов, А. К. Прокофьев, Н. С. Эрдынеев, А. Е. Борисов, О. Ю. Охлобыстин, ДАН СССР, 211, 1354 (1973).
41. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 76.
42. В. С. Шостакова, С. М. Брайловский, О. Н. Темкин, Б. И. Азбель, ЖОРХ, 14, 2039 (1978).
43. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 305.

44. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, В. М. Дашуниш, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 77.
45. Г. Ф. Дворко, Е. А. Шилов, Укр. хим. ж., 28, 833 (1962).
46. R. C. Larock, B. Riefling, C. A. Fellows, J. Org. Chem., 43, 131 (1978).
47. R. C. Larock, B. Riefling, Tetrah. Lett., 1976, 4661.
48. Н. С. Козлов, Г. П. Коротышова, Изв. АН БССР, сер. хим., 1974, 52.
49. F. Delbecq, J. Gorsc, Tetrah. Lett., 1976, 3459.
50. M. Giffard, J. Cousseau, J. Organomet. Chem., 201, 1 (1980).
51. J. Sand, F. Singer, Ber., 35, 3170 (1902).
52. К. А. Hofman, J. Sand, Ber., 33, 1340 (1900).
53. J. Sand, К. А. Hofman, Ber., 33, 1353 (1900).
54. J. Sand, К. А. Hofman, Ber., 33, 1358 (1900).
55. К. А. Hofman, J. Sand, Ber., 33, 2692 (1900).
56. J. Sand, Ber., 34, 1385 (1901).
57. J. Sand, Ber., 34, 2906 (1901).
58. J. Sand, Ber., 34, 2910 (1901).
59. J. Sand, F. Breest, Z. Phys. Chem., 59, 424 (1907); [C. A., 1, 2964 (1907)].
60. J. Sand, Ann., 329, 135 (1903).
61. W. Manchot, Ber., 53, 984 (1920).
62. W. Manchot, A. Klüg, Ann., 420, 170 (1920); [C. A., 14, 2926 (1920)].
63. W. Manchot, J. C. Withers, H. Oitrogge, Ann., 387, 257 (1912).
64. W. Manchot, Ann., 370, 241 (1909).
65. W. Manchot, Ann., 417, 93 (1918).
66. R. Adams, F. L. Roman, W. N. Sperry, J. Am. Chem. Soc., 44, 1781 (1922).
67. L. T. Sandborn, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 48, 1409 (1926).
68. W. W. Myddleton, R. G. Berchem, A. W. Barrett, J. Am. Chem. Soc., 49, 2264 (1927).
69. W. W. Myddleton, A. W. Barrett, J. H. Seager, J. Am. Chem. Soc., 52, 4405 (1930).
70. W. H. Carothers, R. A. Jacobson, G. J. Berchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 4665 (1933).
71. T. G. Traylor, A. W. Baker, J. Am. Chem. Soc., 85, 2746 (1963).
72. F. G. Bordwell, M. L. Douglass, J. Am. Chem. Soc., 88, 993 (1966).
73. С. Ф. Жильцов, Л. И. Качаева, Л. Ф. Кудрявцев, В. Н. Кашаева, Г. Г. Петухов, Ю. А. Каплин, ЖОХ, 44, 2496 (1974).
74. E. Müller, Chem. Ber., 109, 3804 (1976).
75. G. F. Wright, Can. J. Chem., 30, 268 (1976).
76. M. C. Benhamou, G. Etemad-Moghadam, V. Speziale, A. Lattes, Synthesis, 1979, 891.
77. H. C. Brown, P. Geoghegan, J. Am. Chem. Soc., 89, 1522 (1967).
78. H. C. Brown, W. J. Hammar, J. Am. Chem. Soc., 89, 1524 (1967).
79. H. C. Brown, P. Geoghegan, J. T. Kurek, J. Org. Chem., 46, 3810 (1981).
80. H. C. Brown, P. Geoghegan, J. Org. Chem., 37, 1937 (1972).
81. D. Jasserand, J. P. Girard, J. C. Rossi, R. Granger, Tetrah., 32, 1535 (1976).
82. W. L. Waters, T. G. Traylor, A. Factor, J. Org. Chem., 38, 2306 (1973).
83. В. И. Соколов, Л. Л. Троицкая, О. А. Рейтов, ДАН СССР, 166, 136 (1966).
84. D. R. Pato, J. A. Cantariz, J. Am. Chem. Soc., 92, 7480 (1970).
85. T. Sugita, K. Honda, O. Itoh, K. Ichikawa, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 50, 216 (1972); РЖХ, 5Ж43, 1973.
86. H. G. Brown, J. H. Kawakami, Sh. Ikegami, J. Am. Chem. Soc., 89, 1525 (1967).
87. T. G. Traylor, A. W. Baker, Tetrah. Lett., 1959, 14.
88. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиоров, Л. П. Шайдерова, ЖОХ, 33, 818 (1963).
89. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиоров, Л. П. Приказчикова, ЖОХ, 33, 1793 (1963).
90. T. G. Traylor, Acc. Chem. Res., 2, 152 (1969).
91. H. C. Brown, J. H. Kawakami, J. Am. Chem. Soc., 95, 8665 (1973).
92. A. Balsamo, C. Battistini, P. Crotti, B. Macchia, F. Maccia, J. Org. Chem., 40, 3233 (1975).

93. *T. Hosokawa, Sh. Miyadi, Sh. Murahashi, A. Sonoda, J. Org. Chem., 43, 719 (1978).*
94. *I. V. Bodrikov, V. R. Kartashov, L. I. Kovaleva, N. S. Zefirov, J. Organomet. Chem., 82, C23 (1974).*
95. *E. B. Skorobogatova, L. N. Povelikina, B. P. Kurtaшов, ЖОРХ, 16, 2318 (1980).*
96. *H. C. Brown, W. J. Hammar, Tetrah., 34, 3495 (1978).*
97. *J. M. Coxon, M. P. Hartshorn, J. A. Lewis, Tetrah., 26, 3755 (1970).*
98. *A. H. Несмеянов, Н. Ф. Луценко, Н. И. Верецагина, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 63.*
99. *Н. Ф. Луценко, Ю. И. Бонков, Е. П. Крамрива, ЖОХ, 44, 2361 (1974).*
100. *H. O. House, R. A. Auerbach, M. Gall, N. P. Peet, J. Org. Chem., 38, 514 (1973).*
101. *H. Arzoumanian, J. Metzger, J. Organomet. Chem., 57, 1 (1973).*
102. *B. Tlander, Arkiv. keml, 25, 459 (1966).*
103. *М. Г. Воронков, Н. Ф. Чернов, Усп. хим., 48, 1804 (1979).*
104. *H. C. Brown, G. J. Lynch, J. Org. Chem., 46, 531 (1981).*
105. *H. C. Brown, G. J. Lynch, J. Org. Chem., 46, 930 (1981).*
106. *А. Н. Несмеянов, Н. Ф. Луценко, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 296.*
107. *H. C. Brown, P. Geoghegan, J. T. Kurek, G. J. Lynch, J. Organomet. Chem. Synth., 1, 7 (1970).*
108. *H. C. Brown, P. Geoghegan, G. J. Lynch, J. T. Kurek, J. Org. Chem., 37, 1941 (1972).*
109. *C. M. Link, D. K. Jansen, C. N. Sukanik, J. Am. Chem. Soc., 102, 7798 (1980).*
110. *А. Н. Несмеянов, Н. Ф. Луценко, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 366.*
111. *Н. А. Беликова, С. А. Лермонтова, Т. И. Пехк, Э. Д. Липпмаа, А. Ф. Платэ, ЖОРХ, 14, 884 (1978).*
112. *Н. А. Беликова, С. А. Лермонтова, Т. Г. Скорнякова, Т. И. Пехк, Э. Т. Липпмаа, А. Ф. Платэ, ЖОРХ, 15, 492 (1979).*
113. *С. А. Лермонтова, Н. А. Беликова, Т. Г. Скорнякова, Т. И. Пехк, Э. Т. Липпмаа, А. Ф. Платэ, ЖОРХ, 16, 2322 (1980).*
114. *R. Gelln, S. Gelln, M. Albrand, Bull. soc. chim. France, 1972, 1943.*
115. *H. C. Brown, M.-H. Rel, J. Am. Chem. Soc., 91, 5646 (1969).*
116. *H. Bilke, G. Golln, Ch. Duschek, W. Hübner, R. Hübner, W. Pritzkow, H. Schmidt, D. Schnurpfel, J. prakt. Chem., 311, 1037 (1969).*
117. *G. F. Wright, J. Am. Chem. Soc., 57, 1993 (1935).*
118. *E. J. Corey, M. A. Tlus, Tetrah. Lett., 1977, 2081.*
119. *Yu. Shabarov, S. S. Mochalov, T. S. Oretskaya, V. V. Karpova, J. Organomet. Chem., 150, 7 (1978).*
120. *M. Bassettl, B. Floris, G. J. Illuminati, J. Organomet. Chem., 202, 351 (1980).*
121. *A. Lewis, J. Azoro, Tetrah. Lett., 1779, 3627.*
122. *T. T. Tidwell, T. G. Traylor, J. Org. Chem., 33, 2614 (1968).*
123. *R. D. Bach, R. F. Richter, J. Am. Chem. Soc., 94, 4747 (1972).*
124. *A. D. Ayala, M. C. Cabaleiro, Tetrah. Lett., 1972, 4709.*
125. *K. Kiyoshi, Nippon Kagaku Zasshi, 81, 829 (1960); [C. A., 56, 4931 (1962)].*
126. *В. Р. Полищук, Л. С. Герман, И. Л. Кнуляни, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 795.*
127. *В. Р. Полищук, Л. С. Герман, И. Л. Кнуляни, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 798.*
128. *И. Л. Кнуляни, Е. Я. Первова, В. В. Тюленева, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 88.*
129. *И. Л. Кнуляни, Е. Я. Первова, В. В. Тюленева, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 843.*
130. *М. А. Казанкова, Н. Ф. Луценко, А. Н. Несмеянов, ЖОХ, 35, 1447 (1965).*
131. *Кан. пат. № 645, 733; [C. A., 58, 6860f (1963)].*
132. *R. L. Rowland, W. L. Perry, S. Gerstein, J. Am. Chem. Soc., 73, 3691 (1951).*
133. *Пат. США № 2.853.863; [C. A., 53, 8168g (1959)].*
134. *B. E. Pearson, M. V. Jr, Sigal, R. H. Krug, J. Org. Chem., 15, 1948 (1956).*
135. *Пат. США № 2.856.405; [C. A., 53, 5303a (1959)].*
136. *J. Berkes, V. Jovanovic, D. Zivanov-Stakic, Nucl. Med., 14, 374 (1975); [C. A., 84, 180366g (1976)].*
137. *I. Lisewska, I. Potocki, A. Pasternak, J. Label. Compounds, 8, 551 (1972); [C. A., 78, 159776g (1973)].*

138. A. J. Bloodworth, R. J. Bunce, J. Organomet. Chem., 60, 11 (1973).
139. A. J. Bloodworth, R. J. Bunce, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1970, 753.
140. M. Leul, Farmatsiya (Bulgaria), 8, 31 (1958); [C. A., 54, 10934f (1960)].
141. W. R. R. Park, G. F. Wright, J. Org. Chem., 19, 1325 (1954).
142. L. Goodman, L. O. Ross, M. O. Greene, J. Greenberg, B. R. Baker, J. Med. and Pharm. Chem., 3, 65 (1961).
143. Н. А. Кейко, Т. Н. Мусорина, А. А. Татарина, М. Г. Воронков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1617.
144. A. K. Chaudhuri, M. N. Das, Tetrah., 21, 457 (1965).
145. M. Levy, Compt. rend. acad. bulgare sci., 13, 427 (1960); [C. A., 55, 27187a (1961)].
146. Ю. И. Геваза, В. И. Станинец, ХГС, 1982, 1443.
147. V. Speziale, A. Lattes, J. Heterocycl. Chem., 16, 465 (1979).
148. A. G. Brook, A. Rodgman, G. F. Wright, J. Org. Chem., 17, 988 (1952).
149. V. Speziale, J. Roussel, A. Lattes, J. Heterocycl. Chem., 11, 771 (1974).
150. V. Speziale, M. Amat, A. Lattes, J. Heterocycl. Chem., 13, 349 (1976).
151. N. L. Weinberg, G. F. Wright, Can. J. Chem., 43, 24 (1965).
152. L. A. Pagnette, P. C. Storm, J. Org. Chem., 35, 3390 (1970).
153. M. F. Grundon, D. Stewart, W. E. Watts, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 573.
154. L. H. Werner, C. R. Scholz, J. Am. Chem. Soc., 76, 2701 (1954).
155. A. J. Bloodworth, D. J. Lapham, R. A. Savva, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, 925.
156. Э. Д. Венус-Данилова, В. М. Альбицкая, ЖОХ, 22, 816 (1952).
157. Э. Д. Венус-Данилова, В. М. Альбицкая, ЖОХ, 22, 1568 (1952).
158. А. Фабрицы, Э. Д. Венус-Данилова, ЖОХ, 28, 3227 (1958).
159. А. Фабрицы, С. Гоцинский, ЖОХ, 29, 81 (1959).
160. А. Фабрицы, П. Кубаля, ЖОХ, 31, 476 (1961).
161. А. Фабрицы, С. Вихерт, ЖОХ, 49, 2499 (1979).
162. A. Fabrycy, Z. Wichert, Roczn. Chem., 51, 249 (1977).
163. K. H. McNeely, G. F. Wright, J. Am. Chem. Soc., 77, 2553 (1955).
164. J. R. Johnson, W. H. Jobling, G. W. Bodamer, J. Am. Chem. Soc., 63, 131 (1941).
165. A. J. Bloodworth, M. G. Hutchings, A. J. Sotowicz, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1976, 578.
166. R. K. Summerbell, G. J. Lestina, J. Am. Chem. Soc., 79, 3878 (1957).
167. S. Winsteln, M. Shatausky, Chem. and Ind., 1956, 56.
168. R. A. Alexander, N. C. Baenziger, C. Carpenter, J. R. Doyle, J. Am. Chem. Soc., 82, 535 (1960).
169. K. C. Pande, S. Winsteln, Tetrah. Lett., 1964, 3393.
170. P. F. Hudrlík, A. M. Hudrlík, J. Org. Chem., 38, 4254 (1973).
171. S. Uemura, H. Mlyoshi, M. Okano, J. Chem. Soc. Perkin. Trans., Part. I, 1980, 1098.
172. В. Р. Карашов, Л. Н. Повеликина, Е. В. Скоробогатова, ЖОрХ, 15, 2025 (1979).
173. W. L. Waters, E. F. Klefer, J. Am. Chem. Soc., 89, 6261 (1967).
174. R. K. Sharma, B. A. Shoulders, P. D. Gardner, J. Org. Chem., 32, 241 (1967).
175. R. D. Bach, J. Am. Chem. Soc., 91, 1771 (1969).
176. G. C. Joshi, D. Davarabhakara, J. Organomet. Chem., 15, 497 (1968).
177. Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 589 (1980).
178. С. Ж. Давтян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 35, 527 (1982).
179. Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 36, 442 (1983).
180. B. Gliese, K. Heuck, U. Luing, Tetrah. Lett., 22, 2155 (1981).
181. B. Gliese, K. Heuck, Tetrah. Lett., 21, 1829 (1980).
182. B. Gliese, W. Zwilck, Tetrah. Lett., 21, 3569 (1980).
183. B. Gliese, K. Heuck, Chem. Ber., 114, 1572 (1981).
184. T. G. Traylor, J. Am. Chem. Soc., 86, 244 (1964).
185. A. Factor, T. G. Traylor, J. Org. Chem., 33, 2607 (1968).
186. M. Julia, C. Blastoll, Bull. soc. chim. France, 1976, part 2, 1941.
187. H. Yoshioka, K. Takasaki, M. Kobayashi, T. Matsumoto, Tetrah. Lett., 1979, 3489.
188. R. L. Rowland, W. L. Perry, H. L. Friedman, J. Am. Chem. Soc., 73, 1040 (1951).

189. С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, А. А. Аветисян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 435 (1962).
190. М. Melalyandi, G. F. Wright, Can. J. Chem., 41, 1493 (1963).
191. Н. С. Зефиоров, Л. П. Приказчикова, Ю. К. Юрьев, ЖОХ, 35, 639 (1965).
192. R. D. Bach, R. A. Woodard, T. J. Anderson, M. D. Gilck, J. Org. Chem., 47, 3707 (1982).
193. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, И. С. Савельева, М. А. Осипова, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1249.
194. А. Е. Борисов, В. Д. Вильчевская, А. Н. Несмеянов, ДАН СССР, 90, 383 (1953).
195. А. Е. Борисов, В. Д. Вильчевская, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 1008.
196. R. J. Spear, W. A. Jensen, Tetrah. Lett., 1977, 4535.
197. A. G. Brook, G. F. Wright, J. Org. Chem., 22, 1314 (1957).
198. Э. Ф. Буйнова, Н. Г. Яремченко, Т. Р. Урбанович, Л. В. Изотова, ХПС, 1979, 646.
199. J. E. Herz, E. Gonzalez, Ciencia (Mexico), 26, 29 (1968); [C. A., 69, 36347g (1968)].
200. Y. Matsuki, M. Kodama, Sh. Itô, Tetrah. Lett., 1979, 2901.
201. B.-K. Anna Karln, N. Torbjörn, W. W. M. Donald, T. Autti, Finn. Chem. Lett., 1979, 151; РЖХ, 7Е34 (1980).
202. O. P. Vig, S. D. Sharma, R. Vig, S. D. Kumar, Indian J. Chem., 18, 31 (1979).
203. O. P. Vig, R. C. Aggarwal, S. S. Bari, S. D. Sharma, Indian J. Chem., 18, 33 (1979).
204. J.-M. Beau, R. Schauer, J. Haverkamp, L. Dorland, J. F. G. Vliegthart, P. Stnau, Carbohydr. Res., 82, 125 (1980).
205. F. J. Robert, P. Petriboon, Carbohydr. Res., 82, 263 (1989).
206. S. C. Misra, G. Chandra, Indian J. Chem., 11, 613 (1973).
207. Б. А. Арбузов, В. А. Шайхудинов, Э. Г. Исаева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2124.
208. N. Bluthe, J. Ecoto, M. Feltzon, S. Lazare, J. Chem. Soc., Perkin Trans, 1980, 1747.
209. K. Mori, T. Takigawa, T. Matsuo, Tetrah., 35, 933 (1979).
210. Б. А. Арбузов, Э. Г. Исаева, В. В. Парнер, Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, 1888.
211. J. R. Mahajan, H. C. de Aroujo, Synthesis, 1981, 49.
212. J.-R. Pougny, A. M. Nasser Mahmoud, P. J. Slnay, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1981, 375.
213. D. W. Lamson, T. Yonetani, Tetrah. Lett., 1973, 5025.
214. Y. Matsuki, M. Kodama, Sh. Itô, Tetrah. Lett., 1979, 4081.
215. В. И. Соколов, О. А. Реутов, ЖОХ, 5, 174 (1969).
216. E. Schimltz, A. Rieche, O. Brede, J. prakt. Chem., 312, 30 (1970).
217. A. J. Bloodworth, J. M. Griffjn, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1975, part 1, 195.
218. A. J. Bloodworth, M. E. Lovelitt, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1977, part 1, 1031.
219. A. J. Bloodworth, G. S. Bylina, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1972, part 1, 2433.
220. A. J. Bloodworth, J. M. Griffjn, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1975, part 1, 695.
221. A. J. Bloodworth, R. J. Bunce, J. Chem. Soc., (C), 1971, 1453.
222. A. J. Bloodworth, R. J. Bunce, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1972, part 1, 2787.
223. E. Schimtz, O. Brede, J. Prakt. Chem., 312, 43 (1970).
224. A. J. Bloodworth, M. E. Lovell, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1976, 94.
225. A. J. Bloodworth, M. E. Lovelitt, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1978, part 1, 522.
226. A. J. Bloodworth, J. A. Khan, Tetrah. Lett., 1978, 3075.
227. W. Adam, A. J. Bloodworth, H. J. Eggelte, M. E. Loveitt, Angew. Chem., 90, 216 (1978).
228. A. J. Bloodworth, J. A. Khan, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1980, Part 1, 2450.
229. J. R. Nixon, M. A. Gudd, N. A. Porter, J. Org. Chem., 43, 4048 (1978).
230. W. Adam, K. Sakanishi, J. Am. Chem. Soc., 100, 3935 (1978).
231. Р. Х. Фрейдлина, Н. С. Кочеткова, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 128.
232. Н. С. Кочеткова, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 347.

233. *J. J. Perle, A. Lattes*, Bull. soc. chim. France, 1970, 583.
234. *A. Lattes, J. J. Perle, M. G. Champetier*, Compt. rend., 262, 1591 (1966).
235. *A. Lattes, J. J. Perle*, Tetrah. Lett., 1967, 5165.
236. *J. J. Perle, A. Lattes*, Tetrah. Lett., 1969, 2289.
237. *M. B. Gasc, J. J. Perle, A. Lattes*, Tetrah., 34, 1943 (1978).
238. *R. C. Grifflith, R. J. Gentile, T. A. Davidson, F. L. Scott*, J. Org. Chem., 44, 3580 (1979).
239. *R. F. DeBrule, G. G. Hess*, Synthesis, 1974, 197.
240. *J. Barluenga, A. Ara, G. Asensio*, Synthesis, 1975, 116.
241. *J. J. Perle, A. Lattes*, Bull. soc. chim. France, 1971, 1378.
242. *V. Gomez Aranda, J. Barluenga, M. Yus, G. Asensio*, Synthesis, 1974, 806.
243. *J. Barluenga, J. M. Concellon, G. Asensio*, Synthesis, 1975, 467.
244. *H. Hodjat, A. Lattes, J. P. Laval, J. Moullnes, J. J. Perle*, J. Heterocycl. Chem., 9, 1081 (1972).
245. *G. Etamad-Moghadam, M. C. Benhamou, V. Speziale, A. Lattes, A. Bielawska*, Nouv. J. chim., 4, 727 (1980); PЖХ, 20Ж78 (1981).
246. *H. K. Hall, I. P. Schaefer, R. I. Spanggard*, J. Org. Chem., 37, 3069 (1972).
247. *H. Hodjat-Kachani, J. J. Perle, A. Lattes*, Chem. Lett., 1976, 409; PЖХ, 23Ж79 (1976).
248. *G. R. Wendt, B. V. Shetty, W. F. Bruce*, J. Am. Chem. Soc., 81, 4233 (1959).
249. *J. Barluenga, C. Jimenez, C. Najera, M. Yus*, Synthesis, 1981, 201.
250. *J. Barluenga, J. Villamana, M. Yus*, Synthesis, 1981, 375.
251. *J. Barluenga, C. Najera, M. Yus*, J. Heterocycl. Chem., 18, 1297 (1981).
252. *J. Barluenga, C. Najera, M. Yus*, Synthesis, 1979, 896.
253. *J. Barluenga, C. Jimenez, C. Najera, M. Yus*, Synthesis, 1982, 417.
254. *J. Barluenga, C. Najera, M. Yus*, Synthesis, 1978, 911.
255. *J. Barluenga, C. Najera, M. Yus*, J. Heterocycl. Chem., 17, 917 (1980).
256. *J. Barluenga, C. Najera, M. Yus*, J. Heterocycl. Chem., 16, 1017 (1979).
257. *A. Ларр*, ХГС, 1975, 7.
258. *J. J. Perle, J. P. Laval, J. Roussel, A. Lattes*, Tetrah., 28, 675 (1972).
259. *J. Roussel, J. J. Perle, J. P. Laval, A. Lattes*, Tetrah., 28, 701 (1972).
260. *M. C. Benhamou, V. Speziale, A. Lattes, Ch. Gouarderes, C. Jean*, Eur. J. Med. Chem.-chim. ther., 16, 263 (1981); PЖХ, 22Е83 (1981).
261. *M. Barrelle, M. Apparü*, Tetrah. Lett., 1976, 2611.
262. *J. Barluenga, F. Aznar*, Synthesis, 1975, 704.
263. *J. Barluenga, F. Aznar, R. Litz, R. Rodes*, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1980 Part 1, 2732.
264. *J. Barluenga, F. Aznar, R. Litz*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1981, 1181.
265. *H. Hodjat-Kachani, J. J. Perle, A. Lattes*, Chem. Lett., 1976, 405; PЖХ, 8Ж128 (1976).
266. *Л. Н. Балятинская*, Усп. хим., 48, 772 (1979).
267. *Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян*, Арм. хим. ж., 33, 1003 (1980).
268. *Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян*, Арм. хим. ж., 33, 1003 (1980).
269. *С. Ж. Давтян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян*, Арм. хим. ж., 36, 508 (1983).
270. *D. Chow, J. H. Robson, G. F. Wright*, Can. J. Chem., 43, 312 (1965).
271. *В. И. Соколов, О. А. Ркутов*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 222.
272. *H. C. Brown, J. T. Kurek*, J. Am. Chem. Soc., 91, 5647 (1969).
273. *J. Barluenga, C. Jimenez, C. Najera, M. Yus*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1981, 670.
274. *J. Barluenga, C. Jimenez, C. Najera, M. Yus*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1981, 1178.
275. *J. Barluenga, C. Jimenez, C. Najera, M. Yus*, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1983, part 1, 591.
276. *R. A. Kretchmer, P. J. Doly*, J. Org. Chem., 41, 192 (1976).
277. *В. И. Соколов, О. А. Ркутов*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1632.
278. *C. H. Heathcock*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 8, 134 (1969).
279. *C. H. Heathcock*, Angew. Chem., 81, 148 (1969).
280. *J. S. Brimacombe, J. A. Miller, U. Zakir*, Carbohydr. Res., 41, C3 (1975).

